

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Derwent Class: A23; A96; D21  
International Patent Class (Main): A61K-007-02  
File Segment: CPI

10/5/3

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012501848

WPI Acc No: 1999-307953/\*199926\*

XRAM Acc No: C99-090774

Zinc oxide dispersion for skin cosmetics - contains specific amount of zinc oxide fine particles and has specific light transmittance

Patent Assignee: KAO CORP (KAOS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 11106216 | A    | 19990420 | JP 97268543 | A    | 19971001 | 199926 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 97268543 A 19971001

Patent Details:

| Patent No   | Kind | Lan | Pg | Main IPC    | Filing Notes |
|-------------|------|-----|----|-------------|--------------|
| JP 11106216 | A    | 9   |    | C01G-009/02 |              |

Abstract (Basic): JP 11106216 A

NOVELTY - The dispersion contains 5-50 weight percent of zinc oxide fine particle. Light transmittance of the dispersion liquid at a thickness of 1 cm is 30% or more.

USE - For skin cosmetics.

ADVANTAGE - Ultraviolet light resistant property is enhanced.

Dwg.0/2

Title Terms: ZINC; OXIDE; DISPERSE; SKIN; COSMETIC; CONTAIN; SPECIFIC; AMOUNT; ZINC; OXIDE; FINE; PARTICLE; SPECIFIC; LIGHT; TRANSMITTANCE

Derwent Class: A96; D21; E32

International Patent Class (Main): C01G-009/02

International Patent Class (Additional): A61K-007/00; A61K-007/42

File Segment: CPI

10/5/4

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012921522

WPI Acc No: 1998-438432/\*199838\*

XRAM Acc No: C98-133389

Solid, optionally transparent cosmetic, especially make-up or sun-screen stick - comprises cosmetically-acceptable oil, lanosterol, and active component or additive

Patent Assignee: LANCASTER GROUP GMBH (LANC-N); LANCASTER GROUP AG (LANC-N)

Inventor: DE CLERMONT-GALLERANDE H; GOLZ-BERNER K; ZASTROW L;  
CLERMONT-GALLERANDE H

Number of Countries: 031 Number of Patents: 011

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| DE 19707309 | A1   | 19980813 | DE 1007309  | A    | 19970211 | 199838 B |

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-106216

(43)公開日 平成11年(1999)4月20日

(51)Int.Cl.  
C 01 G 9/02  
A 61 K 7/00  
7/42

識別記号

F I  
C 01 G 9/02  
A 61 K 7/00  
7/42

A  
B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-268543  
(22)出願日 平成9年(1997)10月1日

(71)出願人 000000918  
花王株式会社  
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
(72)発明者 川田 裕三  
東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会  
社研究所内  
(72)発明者 内田 裕子  
東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会  
社研究所内  
(72)発明者 山▲崎▼ 誠司  
東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会  
社研究所内  
(74)代理人 弁理士 有賀 三幸 (外3名)  
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化亜鉛分散液及びこれを配合してなる化粧料

(57)【要約】

【解決手段】 酸化亜鉛微粒子を5~50重量%含有し、  
厚さ1cmにおける可視光透過率が30%以上である酸化亜  
鉛分散液及びこれを配合してなる化粧料。

【効果】 本発明の分散液は、高い透明性を有すると共  
に紫外線防御能に優れ、各種化粧料の配合成分として有  
用であり、本発明の化粧料は、使用時に皮膚上で白っぽ  
くなったり発色を損なうことがなく、透明感の高い仕上  
りが得られると共に、紫外線防御能に優れる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化亜鉛微粒子を5～50重量%含有し、厚さ1cmにおける可視光透過率が30%以上であることを特徴とする酸化亜鉛分散液。

【請求項2】 酸化亜鉛微粒子が一次粒子の状態で分散しているものである請求項1記載の酸化亜鉛分散液。

【請求項3】 分散媒が、化粧料用油剤、シリコーン

油、ポリオール類、エタノール及び水から選ばれるものである請求項1又は2記載の酸化亜鉛分散液。

【請求項4】 石英ガラス上に分散液をキャストして得られた被膜における下記式で表される厚さ1000nm当たりの紫外線防御能Aの値が3以上である請求項1～3のいずれかに記載の酸化亜鉛分散液。

【数1】

$$A = \left( \frac{\sum_{\lambda=300}^{400} E_\lambda B_\lambda}{\sum_{\lambda=200}^{400} M P F_\lambda} \right) / L$$

〔A：厚さ1000nm当たりの紫外線防御能  
 E<sub>λ</sub>：規定条件下における地球上の太陽光の  
 スペクトル輝度  
 B<sub>λ</sub>：ヒト皮膚における紅斑発生の遅延に対  
 する波長入のUV波の相対的有効値  
 M P F<sub>λ</sub>：単波長における平均的UV防衛能  
 L：酸化亜鉛被膜の膜厚(μm)〕

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の酸化亜鉛分散液を配合してなる化粧料。

【請求項6】 酸化亜鉛分散液の配合量が、酸化亜鉛として0.01～50重量%である請求項5記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明性が高くかつ紫外線防御能に優れる酸化亜鉛分散液、及び、これを配合した、製品としての外観上の透明性が高く、使用した際に皮膚上で白っぽくなったり発色を損なうことがなく、透明感の高い仕上がりが得られる、紫外線防御能に優れた化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】酸化亜鉛は紫外線防御能を有し、従来、紫外線による皮膚の炎症等を防止する目的で化粧料に配合されている。しかしながら、酸化亜鉛の粒子径が大きい場合には化粧料が白濁したり、塗膜の透明性や発色に問題があった。一般に、粉体を分散させた系においては、分散した粉体の粒径が光の波長よりも小さい場合、又は粉体の屈折率と分散媒の屈折率が等しい場合に透明となる。そこで、従来、酸化亜鉛を配合した透明性の高い化粧料を得るべく、酸化亜鉛の粒子径を光の波長よりも小さくした例(特公平7-23294号公報)や、酸化亜鉛と分散媒との屈折率を一致させて見た目の透明性を向上させた例(特開平8-12961号公報)が報告されている。

【0003】前者のような微粒子酸化亜鉛の製造法としては、湿式法にて酸化亜鉛粉末を製造後、界面活性剤を

添加して平均粒径70～100オングストロームの親油性微粒子酸化亜鉛を得る方法(特公平5-77644号公報)、機械的に粉碎して微粒子化する方法(特開平6-239728号公報)等が知られている。

【0004】しかしながら、実際には特公平7-23294号公報に示される微粒子酸化亜鉛や特公平5-77644号公報記載の方法により得られた親油性微粒子酸化亜鉛を用いて分散液を調製しても、系は完全には透明にならなかつた。更に、特公平5-77644号公報の親油性微粒子酸化亜鉛を化粧水等に配合する場合、分散剤として酸化亜鉛の2倍程度の量の界面活性剤が必要となることから、高濃度の酸化亜鉛を配合する場合の界面活性剤濃度の高さを考慮すれば、皮膚への安全性の点で好ましくない。

【0005】また特開平8-53568号公報等において、透明性の高さが示されているものもあるが、これらは薄膜状態での透明性であり、より厚みのある状態で同様な透明性を保てるとは限らず、むしろ開示された透過率と膜厚から物理的に判断すれば、膜厚を厚くした場合の透明性の低さがわかる。更に、反射光の測定から透明性を示すもの(特開平3-183620号公報)もあるが、これは分光的に可視光領域に吸収が無いことを意味するもので、透過光での透明性とは意味が異なる。

【0006】従って、本発明は、透明性が高くかつ紫外線防御能に優れる酸化亜鉛分散液、及び、これを配合した、使用した際に皮膚上で白っぽくなったり発色を損なうことがなく、透明感の高い仕上がりが得られる、紫外線防御能に優れた化粧料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】かかる実情において本発明者らは、特公平7-23294号公報記載の酸化亜鉛の分散液中における状態を観察したところ、酸化亜鉛自体は平均粒径10~60nmの一次粒子であるものの、分散液中においてはそれらが凝集し二次粒子を形成する結果、粉体としての実質的な粒径は光の波長より大きくなってしまい、分散液の透明性が低下することが判明した。また特公平5-77644号公報記載の親油性微粒子酸化亜鉛も二次粒子として凝集してしまっており、酸化亜鉛を固体として系から取り出すと、酸化亜鉛粒子が二次凝集し、透明性が失われることが判明した。

【0008】そこで、本発明者らは微粒子酸化亜鉛を一次粒子のまま分散せしめ、外観上の透明性の高い分散液及び化粧料を得るべく更に研究した結果、酸化亜鉛ゾルを調製し、親油化・可溶化し、分散媒へ混合する操作を全てエタノール中で行うことにより、所期の分散液を得ることに成功した。そしてこのようにして得られた分散液は、外観が透明であるのみならず、特公平7-23294号公報や特公平5-77644号公報に基づいて得られた分散液に比べて紫外線防御能にも優れることを見出し、本発明を完成した。

【0009】すなわち本発明は、酸化亜鉛微粒子を5~50重量%含有し、厚さ1cmにおける可視光透過率が30%以上であることを特徴とする酸化亜鉛分散液、及びこれを配合してなる化粧料を提供するものである。

【0010】

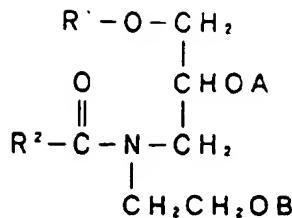
【発明の実施の形態】本発明の酸化亜鉛分散液中の微粒子酸化亜鉛の含有量は、5~50重量%であり、5~45重量%であることが好ましい。含有量が5重量%未満では紫外線吸収作用が弱く、また50重量%を超えると、表面処理に使用する界面活性剤等の必要量も増大し、感触を損ねる。また本発明の化粧料への酸化亜鉛分散液の配合量は、微粒子酸化亜鉛として0.01~50重量%、特に0.1~45重量%が好ましい。

【0011】本発明の酸化亜鉛分散液の分散媒としては、化粧料用油剤、シリコーン油、ポリオール類、エタノール及び水から選ばれるものが挙げられる。

【0012】化粧料用油剤としては、例えば固体又は液体状パラフィン、クリスタルオイル、セレシン、オゾケライト、モンタンロウ、スクワラン、スクワレン等の炭化水素類；オリーブ油、カルナウバロウ、ラノリン、ホホバ油、グリセリンモノステアリン酸エステル、グリセリンジステアリン酸エステル、グリセリンモノオレイン酸エステル、イソプロピルステアリン酸エステル、ジカブリン酸ネオベンチルグリコール、コレステロールイソステアレート等のエステル油；ステアリン酸、パルミチン酸等の高級脂肪酸；セタノール、ステアリルアルコール等の高級アルコール；天然抽出のスフィンゴシン誘導体、次の一般式：

【0013】

【化1】



【0014】〔式中、R'は炭素数10~26の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアルキル基を示し、R^2は炭素数9~25の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアルキル基を示し、A及びBは水素原子又は糖類残基を示す。〕で表される合成スフィンゴシン誘導体などを挙げることができる。

【0015】シリコーン油としては、通常化粧料に配合されるものであれば特に制限されず、例えばオクタメチルポリシロキサン、テトラデカメチルポリシロキサン、メチルポリシロキサン、高重合メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等のほか、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロベンタシロキサン等のメチルポリシクロシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、更には、ポリエーテル・アルキル変性シリコーン、アルキルグリセリルエーテル変性シリコーン等の変性シリコーンなどを挙げることができる。

【0016】ポリオール類としては、通常化粧料に配合されるものであれば特に制限されず、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン；ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン等のポリグリセリン；グルコース、マルトース、マルチトール、ショ糖、フラクトース、キシリトール、ソルビトール、マルトトリオース、スレイトール、エリスリトール、デンプン分解糖還元アルコールを挙げることができる。

【0017】以上の分散媒は、いずれかを単独で、又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0018】本発明の酸化亜鉛分散液は、例えば亜鉛塩をエタノールに分散ないし溶解させた後アルカリを添加し、得られる酸化亜鉛ゾルに疎水性酸を吸着させて親油性ゾルとした後、ポリマー又は界面活性剤で処理して可溶化し分散媒中に分散することにより得られる。

【0019】上記製造法に用いられる亜鉛塩としては、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛等が挙げられる。またアルカリとしては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア等が挙げられ、特に水酸化カリウム、水酸化ナトリウムが好ましい。

【0020】アルカリの添加に際しては、分散液又は溶液中の亜鉛塩及びアルカリの濃度は、それぞれ0.01~5M、特に0.05~1Mが好ましく、これらのモル比は1:99~99:1、特に1:10~50:1が好ましい。

【0021】このようにして得られたゾルの親油化に使用される疎水性酸としては、脂肪酸類、アルキルリン酸類、アルキル硫酸類が挙げられる。

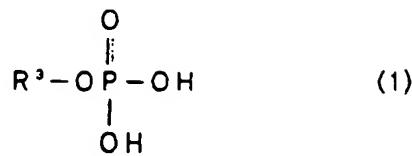
【0022】脂肪酸類としては、炭素数3～40の直鎖又は分岐鎖のもの、例えばラウリン酸、イソステアリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸、ウンデシレン酸、ラノリン脂肪酸、硬質ラノリン脂肪酸、軟質ラノリン脂肪酸、イソステアリン酸、カプロン酸、エナント酸、カブリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、ウンデカン酸、マルガリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチニ酸、モンタン酸等が挙げられ、特にラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸等が好ましい。

【0023】アルキルリン酸類としては、総炭素数8～40のモノエステル、ジエステル及びトリエステルが挙げられ、なかでもモノエステル及びジエステルが好ましい。

【0024】より具体的には、好適なモノアルキルリン酸エステルとして、下記一般式(1)又は(2)で表されるものが挙げられる。

【0025】

【化2】

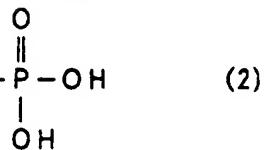


【0026】〔式中、R<sup>3</sup>は炭素数8～16の直鎖の炭化水素基又はR<sup>4</sup>-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-（R<sup>4</sup>は炭素数5～12の直鎖の炭化水素基）で表される基を示す。〕

【0027】一般式(1)において、R<sup>3</sup>の炭化水素基としてはアルキル基及びアルケニル基が挙げられ、特にウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等のアルキル基が好ましい。またR<sup>4</sup>の炭化水素基としてはアルキル基及びアルケニル基が挙げられ、特にペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基及びドデシル基、すなわちアルキル基が好ましい。

【0028】

【化3】



【0029】〔式中、R<sup>5</sup>は炭素数5～13の直鎖又は分岐鎖の炭化水素基を示し、R<sup>6</sup>は炭素数5～11の直鎖又は分岐鎖の炭化水素基を示し、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>の炭素数の和は12～22である。〕

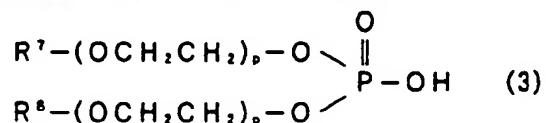
【0030】一般式(2)において、R<sup>5</sup>の炭化水素基としてはアルキル基が挙げられ、直鎖アルキル基の好ましい例として、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が挙げられ、分岐アルキル基の好ましい例として、3-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、5-メチルオクチル基、3.5.5-トリメチルヘキシル基、3.7-ジメチルオクチル基等が挙げられ、特に3.5.5-トリメチルヘキシル基、3.7-ジメチルオクチル基等の側鎖に2個以上のメチル基を有するものが好ましい。またR<sup>6</sup>の炭

化水素基としてはアルキル基が挙げられ、直鎖アルキル基の好ましい例として、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等が挙げられ、分岐アルキル基の好ましい例として、1-メチルブチル基、3-メチルブチル基、3-メチルヘキシル基、1.3.3-トリメチルブチル基、1.5-ジメチルヘキシル基等が挙げられ、特に1.3.3-トリメチルブチル基、1.5-ジメチルヘキシル基等の側鎖に2個以上のメチル基を有するものが好ましい。なお、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>の炭素数の和は12～22であるが、特に12～20が好ましい。

【0031】好適なジアルキルリン酸エステルの例として、下記一般式(3)で表されるものが挙げられる。

【0032】

【化4】



【0033】〔式中、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は炭素数8～16の直鎖又は分岐鎖の炭化水素基を示し、p及びqはそれぞれ0～10の数を示す。〕

【0034】一般式(3)において、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>の炭化水

素基としてはアルキル基又はアルケニル基が挙げられ、特にオクチル基、デシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基等の直鎖アルキル基が好ましい。

【0035】アルキル硫酸類としては、直鎖又は分岐のアルキル基を有するものが好ましく、具体的にはラウリル硫酸、ポリオキシエチレンアルキル硫酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸、酸化ヤシ油脂酸グリセリン硫酸等が挙げられる。

【0036】これら疎水性酸の使用量は、酸化亜鉛に対して0.01～1.99重量%、特に0.1～1.5重量%が好ましい。疎水性酸による親油化は、例えば適当な溶媒に溶解した疎水性酸の溶液に上記ゾルを滴下し、混合することにより行われる。

【0037】このようにして得られた親油性ゾルの可溶化に用いられるポリマー及び界面活性剤としては、例えば以下のものが挙げられる。

【0038】ポリマーとしては、カゼイン、デキストリン、ゼラチン、ベクチン、ベクチン酸ナトリウム、デンプン、アルギン酸ナトリウム、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ニトロセルロース、結晶セルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルビロイドン、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、ポリエチレンイミン等が挙げられ、特にカルボキシビニルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロイドン、ヒドロキシエチルセルロースが好ましい。

【0039】界面活性剤としては、非イオン性、陰イオン性、陽イオン性及び両性のいずれも使用することができる。

【0040】非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ラウリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、イソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油等のポリオキシエチレンヒマシ油もしくは硬化ヒマシ油又はその誘導体；ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンテトラオレエート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレングリセリルモノステアレート、ポリオキシエチレングリセリルモノイソステアレート、ポリオキシエチレングリセリルトリイソステアレート等のポリオキシエチレングリコールの脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンオクチルドデシルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンノルフィニルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテル、ポリオキシエチレンヘキシルデシルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンデシルテトラデシルエーテル等のポリオキシエチ

ンアルキルエーテルなどのポリオキシエチレン付加型界面活性剤のほか、ポリグリセリンアルキルエーテル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、硬化ヒマシ油ビログルタミン酸イソステアリン酸ジエステル等が挙げられる。

【0041】陰イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン等のポリオキシエチレンアルキル硫酸塩；ラウロイルサルコシンナトリウム、ラウロイルメチルアラニンナトリウム等のN-アシルアミノ酸塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンセチルエーテルリン酸ナトリウム、ジポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム、トリポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム、ジポリオキシエチレンノルフィニルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩のほか、アルキル硫酸塩、アルキルリン酸塩、脂肪酸塩などが挙げられる。

【0042】陽イオン性界面活性剤としては、例えばジ長鎖アルキル四級アンモニウム塩、モノ長鎖アルキル四級アンモニウム塩、ジ長鎖アルキルポリオキシエチレン四級アンモニウム塩、ビス(ヒドロキシアルキル)四級アンモニウム塩、アミド/エステル結合を有する四級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0043】両性界面活性剤としては、例えばアルキルベタイン、アルキルアミドベタインなどが挙げられる。

【0044】これらのうち、酸化エチレンの付加モル数が2～60のポリオキシエチレン付加型非イオン性界面活性剤、硬化ヒマシ油ビログルタミン酸イソステアリン酸ジエステルが好ましい。また、上記界面活性剤は、単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0045】これらポリマー又は界面活性剤の使用量は、酸化亜鉛に対して0.01～1.99重量%、特に0.1～1.5重量%が好ましい。ポリマー又は界面活性剤による可溶化処理は、例えば前段階で得られた親油性ゾルを必要に応じて濃縮した後、ポリマー又は界面活性剤の溶液に滴下し、混合することにより行われる。ここで、ポリマー又は界面活性剤の溶液の溶媒として前述した分散媒を用いれば、可溶化と同時に目的とする酸化亜鉛分散液が得られる。

【0046】かくして得られた本発明の酸化亜鉛分散液は、微粒子酸化亜鉛が一次粒子で分散しており、厚さ1cmにおける可視光透過率が30%以上という高い透明性を有するものである。

【0047】また、本発明の酸化亜鉛分散液は紫外線防御能にも優れ、具体的には、石英ガラス上に分散液をキャストして得られた被膜において、下記式で表されるA

が3以上の値を有する。ここで、このA値は、厚さ1000nm当たりの紫外線防御能を意味する [B. L. Diffet, J. Robinson, J. Soc. Cosmet., 40, 127-133(May/June 1989), Richard L. Sellers and Franklin G. Carpenter,

Cosmetic & Toiletries, 107, 119-123(1992)].

【0048】

【数2】

$$A = \left( \frac{\sum_{290}^{400} E_\lambda B_\lambda}{\sum_{290}^{400} M P F_\lambda} \right) / L$$

$A$  : 厚さ1000nm当たりの紫外線防御能  
 $E_\lambda$  : 規定条件下における地球上の太陽光の  
 スペクトル輝度  
 $B_\lambda$  : ヒト皮膚における紅斑発生の遅延に対  
 する波長入のUV波の相対的有効値  
 $M P F_\lambda$  : 単波長における平均的UV防衛能  
 $L$  : 酸化亜鉛被膜の膜厚 (μm)

【0049】上記酸化亜鉛分散液被膜は、例えば、分散液をバーコーター等で石英ガラス板上に塗工し、乾燥させることにより作製され、この被膜のSPF及び膜厚の測定値から、上記式に従ってA値を算出することができる。

【0050】本発明の酸化亜鉛分散液は、化粧水、乳液、クリーム等のスキンケア製品、ファンデーション、口紅等のポイントメイク製品などの化粧料の配合成分として好適に使用することができるが、そのまま化粧料として使用することも可能である。

【0051】本発明の酸化亜鉛分散液は化粧料の配合成分として使用する場合、分散液の配合量は、酸化亜鉛として0.01~50重量%、特に0.1~45重量%が好ましい。

【0052】本発明の化粧料は、本発明の分散液を他の成分と共に配合することにより調製することができるが、酸化亜鉛のみの分散液として独立して調製することなく、分散液の調製に用いる成分と共に他の成分をも同時に使用して、前述の分散液調製法に準じ調製することもできる。

【0053】本発明の化粧料に配合できる他の成分としては、分散液の分散媒として挙げたものと同様の化粧料用油剤、シリコーン油、ポリオール類、エタノール、水のほか、粉体、無機塩、粘度調整剤、防腐剤、pH調整剤、潤滑剤、色素、柔軟剤、香料、酸化亜鉛以外の紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0054】かかる粉体としては、例えばマイカ、タルク、セリサイト、カオリン、ナイロンパウダー、ポリメチルシルセスキオキサン等の体质顔料、パールなどの無機顔料；赤色202号、赤色226号、黄色4号、アルミニウムレーキ等の有機顔料；酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄等の紫外線防御用の無機粉体などを

挙げることができる。また、これらの粉体に、メチルハイドロジェンメチルポリシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、メチルポリシロキサン等によるシリコーン処理、パーグルオロアルキルリン酸エステル、パーグルオロアルコール等によるフッ素処理、N-アシルグルタミン酸等によるアミノ酸処理、その他レシチン処理、金属石鹼処理、脂肪酸処理、アルキルリン酸エステル処理等を施したもの用いることもできる。

【0055】また、無機塩としては、例えば硫酸マグネシウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム等が挙げられ、粘度調整剤としては、ポリビニルアルコール、カルボキシビニルポリマー、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、トラガントガム、キサンタンガム、ヒアルロン酸、チーベロース抽出液、アガロース、アルギン酸ナトリウム等が挙げられ、防腐剤としてはパラベン等が挙げられる。

【0056】本発明の化粧料は、酸化亜鉛分散液自体の透明性が高いため、これ以外の上記配合成分及び剤型を選択することにより、その外観を透明性の高いものとすることができる。

【0057】なお、本発明の化粧料のpHは2~11とするのが好ましく、特に3~8であると、皮膚の正常な生理機能を保持できるので好ましい。

【0058】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下でいう酸化亜鉛分散液の濃度は、分散液を乾燥し500°Cで焼成したときのアクティブ量から重量換算にて算出したものである。

【0059】実施例1

酢酸亜鉛5gのエタノール分散液200gにエタノール性

の0.5N水酸化カリウム80mlを滴下して酸化亜鉛ゾルを調製した。この酸化亜鉛ゾルをセチルリン酸2gのエタノール溶液100gに滴下して親油性の酸化亜鉛ゾルを得た。この親油性ゾルを減圧にて濃縮し、更に低極性油剤（スクワラン：日光ケミカル社製）100gと低HLBの非イオン性界面活性剤（HLB4.7、モノステアリン酸ソルビタン：花王社製）2.5gを添加し、その後、残存するエタノールを除去して低極性油剤を分散媒とする酸化亜鉛分散液（本発明品1：酸化亜鉛35重量%含有）を調製した。

【0060】実施例2

酢酸亜鉛5gのエタノール分散液200gにエタノール性の0.5N水酸化カリウム80mlを滴下して酸化亜鉛ゾルを調製した。この酸化亜鉛ゾルをイソステアリル硫酸エステル2gのエタノール溶液100gに滴下して親油性の酸化亜鉛ゾルを得た。この親油性ゾルを減圧にて濃縮し、更に高HLBの非イオン性界面活性剤（HLB14.9、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン（20E.O.））3gの水溶液を添加し、その後、残存するエタノールを除去して水を分散媒とする酸化亜鉛分散液（本発明品2：酸化亜鉛40重量%含有）を調製した。

【0061】実施例3

酢酸亜鉛5gのエタノール分散液200gにエタノール性の0.5N水酸化カリウム80mlを滴下して酸化亜鉛ゾルを調製した。この酸化亜鉛ゾルをイソステアリン酸2gのエタノール溶液100gに滴下して親油性の酸化亜鉛ゾルを得た。この親油性ゾルを減圧にて濃縮し、更にシリコーン系の非イオン性界面活性剤（SH3775M、東レ・ダウコーニング社製）2.5gとシリコーン油（KF96A、6cs、信越化学社製）500gを添加し、その後、残存するエタノールを除去してシリコーン油を分散媒とする酸化亜鉛分散液（本発明品3：酸化亜鉛28重量%含有）を調製した。

【0062】実施例4

酢酸亜鉛5gのエタノール分散液200gにエタノール性の0.5N水酸化カリウム80mlを滴下して酸化亜鉛ゾルを調製した。この酸化亜鉛ゾルをラウリン酸2gのエタノール溶液100gに滴下して親油性の酸化亜鉛ゾルを得た。この親油性ゾルを減圧にて濃縮し、更にカルボキシビニルポリマー（カーボボール940：グッドリッチ社製）2gの水溶液を添加し、その後、残存するエタノールを除去して水を分散媒とするポリマー被覆酸化亜鉛分散液（本発明品4：酸化亜鉛23重量%）を調製した。

【0063】比較例1

特公平5-77644号公報記載の酸化亜鉛の調製

同公報中の製造例1に従って調製した。すなわち、1M塩化亜鉛水溶液中に0.1M炭酸ナトリウム水溶液を1:1の重量比で添加し、30分間攪拌を続け白色のヒドロゾルを得た。これにアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムを0.15M加えてゾルを親油化し、次いでキシレンを25

ml加えてフラッシングし、白色のオルガノゾルを得た。このものを減圧下で乾燥してキシレンを留去し、試粒子酸化亜鉛粉末（比較品1）1gを得た。

【0064】試験例1

実施例1～4で得られた酸化亜鉛分散液及び比較例1で得られた酸化亜鉛粉末を用いて調製された酸化亜鉛分散液について、可視光透過率及び紫外線防御能を比較した。

【0065】（試験用分散液及びキャストフィルムの調製）各試験液は20重量%酸化亜鉛分散液とし、実施例1～4の分散液については各分散液の分散媒で希釈することにより、比較例1の粉末については特公平5-77644号公報の製造例1における分散媒（キシレン）に再分散させることにより濃度調整した。上記各分散液をバーコーターにて石英ガラス板上に塗工し、乾燥させることによりキャストフィルムを作製した。

【0066】（測定）

（1）可視光透過率の測定

酸化亜鉛20重量%分散液の厚さ1cm当たりの可視光（500nm）の透過率を測定した。

【0067】（2）紫外線防御能の測定

上記キャストフィルムのSPFを三洋貿易社製SPFアナライザで測定し、各フィルムの膜厚をLesertec社製のレーザー顕微鏡で測定し、前述した計算式に従って厚さ1000nm当たりの紫外線防御能A値を算出した。これらの結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

|           | 本発明品 |    |    |    | 比較品 |
|-----------|------|----|----|----|-----|
|           | 1    | 2  | 3  | 4  | 1   |
| 透過率(%/cm) | 38   | 40 | 38 | 35 | 4   |
| A値        | 10   | 12 | 8  | 8  | 2   |

【0069】また、分散液中の酸化亜鉛の状態の透過型電子顕微鏡像（ $\times 50,000$ ）を図1（本発明品1）及び図2（比較品1）に示す。

【0070】表1から明らかなように、本発明の分散液は特公平5-77644号公報に基づいて得られた分散液に比べて透明性が高く、かつ紫外線防御能にも優れる。このように、本発明品が比較品に比べて透明性のみならず紫外線防御能にも優れるのは、比較品は酸化亜鉛が二次粒子の状態で分散しているため粒子のパッキング性が弱く、被膜としての紫外線の遮蔽能力が低下するのに対し、本発明品は微粒子酸化亜鉛が一次粒子の状態で分散している結果、粒子が最密パッキング状となり緻密な被膜を形成するためと考えられる。

【0071】以下、常法に従って、実施例5～10に示す化粧料を調製した。

【0072】

## 実施例5 化粧水

|       | (重量%) |
|-------|-------|
| エタノール | 6.0   |
| 本発明品2 | 20.0  |
| 尿素    | 2.5   |
| コハク酸  | 1.5   |
| グリセリン | 5.0   |
| 精製水   | バランス  |
| 計     | 100.0 |

【0073】

## 実施例6 エッセンス

|                        | (重量%) |
|------------------------|-------|
| 酸性ヘテロ多糖類 <sup>1</sup>  | 0.20  |
| キサンタンガム                | 0.50  |
| エタノール                  | 6.40  |
| 尿素                     | 2.50  |
| ε-アミノカプロン酸             | 0.83  |
| コハク酸                   | 1.50  |
| グリセリン                  | 12.00 |
| ジプロピレングリコール            | 3.00  |
| バラオキシ安息香酸メチル           | 0.20  |
| ポリオキシエチレン(20)イソセチルエーテル | 0.30  |
| 本発明品2                  | 20.00 |
| 精製水                    | バランス  |
| 計                      | 100.0 |

\* 1 : 特開昭64-10997号公報の実施例1に準じて製造したチューベロースのカルス由来の酸性ヘテロ多糖類

【0074】

## 実施例7 乳液

|                     | (重量%) |
|---------------------|-------|
| セタノール               | 1.0   |
| オリーブ油               | 8.0   |
| ポリオキシエチレン(10)硬化ヒマシ油 | 1.0   |
| モノステアリン酸ソルビタン       | 1.0   |
| 本発明品1               | 20.0  |
| ブチルパラベン             | 0.1   |
| メチルパラベン             | 0.1   |
| エタノール               | 3.0   |
| グリセリン               | 2.0   |
| 1,3-ブチレングリコール       | 2.0   |
| 香料                  | 0.1   |
| 精製水                 | バランス  |
| 計                   | 100.0 |

【0075】

## 実施例8 O/W型クリーム

|                     | (重量%) |
|---------------------|-------|
| ステアリン酸              | 2.0   |
| セタノール               | 1.0   |
| コレステロール             | 1.0   |
| オリーブ油               | 5.0   |
| セチルリン酸              | 0.5   |
| モノステアリン酸ソルビタン       | 2.0   |
| ポリオキシエチレン(40)硬化ヒマシ油 | 0.5   |
| 本発明品1               | 20.0  |
| 微粒子懐化チタン            | 2.0   |
| ブチルパラベン             | 0.1   |
| メチルパラベン             | 0.1   |
| グリセリン               | 10.0  |
| L-アルギニン             | 0.3   |
| 香料                  | 0.1   |
| 精製水                 | バランス  |
| 計                   | 100.0 |

【0076】

## 実施例9 エアゾール化粧料

|                  | (重量%) |
|------------------|-------|
| トリクロサン           | 0.01  |
| アルミニウムヒドロキシクロライド | 1.5   |
| タルク              | 1.0   |
| 本発明品2            | 10.0  |
| ミリストン酸イソプロピル     | 2.0   |
| 香料               | 0.2   |
| 噴射剤              | バランス  |
| 計                | 100.0 |

【0077】

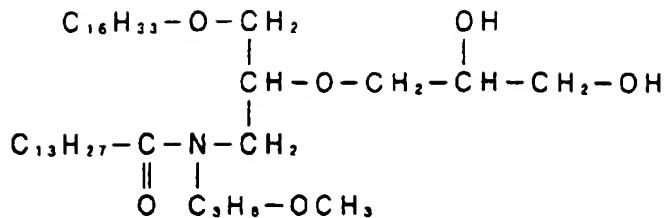
## 実施例10 W/O型クリーム

|  | (重量%) |
|--|-------|
| 本発明品3  | 20.0  |
| セラミド類似構造物質 <sup>1</sup>                        | 3.0   |
| ジメチルシロキサン・メチル(ポリオキシエチレン)シロキサン共重合体 <sup>2</sup> | 2.0   |
| ボタン抽出物 <sup>3</sup>                            | 0.5   |
| コウジ酸   | 2.0   |
| 酸性ヘテロ多糖類 <sup>4</sup>                          | 0.1   |
| ヒアルロン酸ナトリウム                                    | 0.1   |
| 硫酸マグネシウム                                       | 0.1   |
| エタノール  | 5.0   |
| グリセリン  | 2.0   |
| L-アルギニン  | 0.2   |
| 香料   | 0.1   |
| 精製水  | バランス  |
| 計  | 100.0 |

\* 1 : 特開平8-319263号公報記載の方法に準じて製造した下記化合物

【0078】

【化5】



【0079】\*2：シリコーンSH 3775M、東レ・ダウコーニング社製

\*3：ファルコレックススポットンビE、一丸ファルコス社製

\*4：特開昭64-10997号公報の実施例1に準じて製造したチューべロースのカルス由来の酸性ヘテロ多醣類

【0080】実施例9～10に示す化粧料はいずれも、塗布後に不自然な白浮きがなく、かつ紫外線遮蔽効果に優れたものであった。また、実施例5の化粧水にあっては、製品の外観上も高い透明性を有するものであった。

【0081】

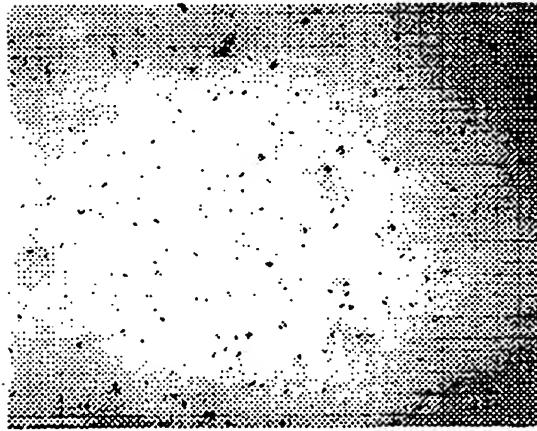
【発明の効果】以上のように、本発明の酸化亜鉛分散液は、高い透明性を有すると共に紫外線防御能に優れ、各種化粧料の配合成分として有用である。本発明の化粧料は、使用時に皮膚上で白っぽくなったり発色を損なうことがなく、透明感の高い仕上りが得られると共に、紫外線防御能に優れる。

【図面の簡単な説明】

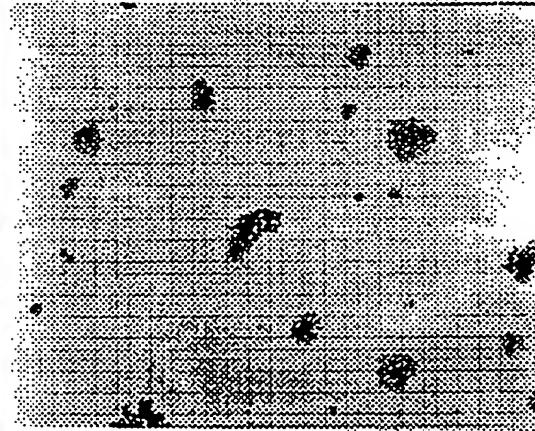
【図1】本発明品1の酸化亜鉛分散液中の酸化亜鉛の状態の透過型電子顕微鏡像である。

【図2】比較品1の酸化亜鉛分散液中の酸化亜鉛の状態の透過型電子顕微鏡像である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 猪股 幸雄  
東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会社  
社研究所内

(72)発明者 田口 和男  
和歌山県和歌山市浜1334 花王株式会社  
研究所内

(72)発明者 堀端 達也  
和歌山県和歌山市浜1334 花王株式会社  
研究所内

(72)発明者 宮武 良和  
和歌山県和歌山市浜1334 花王株式会社  
研究所内